TiAl 金属間化合物の繰返し酸化特性

清水哲也*, 飯久保知人**, 磯部 晋*

Cyclic Oxidation Resistance of TiAl Intermetallic Compounds

Tetsuya Shimizu, Tomohito Iikubo and Susumu Isobe

Synopsis

The oxidation behavior of Ti-33.5mass%Al with small additions of Ni, B and Si was investigated from 700°C to 1 000°C in air. The cyclic oxidation resistance of the binary TiAl is excellent up to 800°C, but beyond it the outer nodular TiO₂ layer is spalled with inner protective Al₂O₃ film and so the oxidation behavior progresses in a linear law. The addition of Si takes effective in improving the cyclic oxidation resistance of TiAl, and the additions of B and Ni are ineffective.

1. 緒 言

L1₀型構造の金属間化合物の一つである TiAl は、低密度で優れた高温強度を有するため軽量耐熱材料として期待されている¹⁾。

しかし、TiAl の実用化に当たっては、室温延性および耐酸化性という 2 項目について改善が必要である。

単純な TiAl の室温延性は 1 % 未満であり、信頼性を向上するには少なくとも延性を数%に向上させる必要がある。現在この面に関しては、第 3 元素の添加^{2)~4)}、組織調整⁵⁾などによる改善が図られており、3 % 近い室温延性が得られている。

一方耐酸化性についても、近年、多くの報告がなされており、それらによれば、TiAl 自身の酸化は 800°C 以上で急速に進むこと、そのとき形成されるスケールは、TiO₂ と Al₂O₃ の幾つかの層から成

る複雑な構造を有することが判っている^{6),7)}。また Si⁸⁾, Mo⁹⁾, Nb¹⁰⁾, W¹¹⁾, P¹²⁾ など、耐酸化性の向上に有効な元素も明らかになってきている。しかし、これらの報告の多くは、連続的な酸化特性の報告のみであり、熱サイクル下での酸化特性、すなわち繰返し酸化特性については言及されていない。

繰返し酸化特性は、酸化スケール表面処理層を構成する層と、TiAl 母材との熱膨張率の相違から生じる熱応力による、スケール内の割れの発生や、表面層の耐剝離性を評価することであり、実際に耐熱部品への使用を考えた場合、極めて重要な特性値である。

そこで本研究では、TiAl 金属間化合物の実用化の基礎とするために、単純二元系とそれに延性向上に有効といわれている B, Ni および耐酸化性向上元素である Si を添加した実験材について繰返しを含む高温酸化特性を調査した。

2. 実 験 方 法

2.1 供試材

Table 1 に示す 5 種の化学成分の TiAl をブラ

1991年9月4日受付

*大同特殊鋼㈱研究開発本部

**大同特殊鋼㈱研究開発本部, 工博

ズマ・スカル炉により溶製し、直径約100mm、重量約8kgの鋳塊を得た。ベースのTA材のAl含有量はTiとAlが1:1の化学量論組成となる36wt%とした。非平衡凝固により生成した Ti_3Al とTiAlの鋳造二相組織を、TiAl単相とするために、鋳塊に1200℃、5時間の均質化処理を施した。均質化処理後の光学顕微鏡組織をPhoto. 1に示す。各材料とも、この処理によりほぼ単相になっている。Ni, B, Siが単独/複合添加されているTN材、TB材、TNB材およびTNBS材の4種は、ミクロ組織をみる限りでは、いずれも特に析出物は認められない。

酸化試験片は、すべて厚さ3mm、幅10mm、長さ25mmの短冊状とし、均質化処理した鋳塊から放電切断により切り出した。その後、表面処理を

施すものを除き、表面をエメリー紙で順次研磨して、最終1000番で仕上げた。これをアセトンで脱脂洗浄した後、寸法と重量を測定し酸化試験に供した。なお比較材としてTable 2に示すNi基耐熱鋳造合金Inconel 713Cを用い、鋳造ままの状態で上記と同様の試験片を作製した。

2.2 酸化試験

2.2.1 連続酸化試験

繰返し酸化挙動と比較するため、TA材については連続酸化の挙動も調査した。試験はFig. 1に示すような試験片を吊した透明石英製ルツボを、堅型管状シリコニット炉内で加熱することにより行った。試験温度は、700℃、800℃、850℃、900℃、1000℃の5水準とし、加熱時間96時間の条件で実施した。なお、試験中は温度範囲が設定温度の±

Table 1. Chemical compositions of experimental materials.

(wt%)					
No.	Ti	Al	Ni	B	Si
TA	Bal.	36.10	—	—	—
TN		35.88	0.29	—	—
TB		36.08	—	0.04	—
TNB		36.27	0.37	0.06	—
TNBS		35.58	0.34	0.05	0.22

Fig. 1. Test specimen and the crucible.

Photo. 1. Microstructure homogenized at 1200℃ for 5h.

1%以下になるように炉温を制御した。

今回の試験では、各試験での条件がなるべく一定となるように、雰囲気のコントロールを行った。純度99.9%の合成空気を、純水が入った3個の300 mlのビーカーの中へ、流速0.1cm/secで通気させた後に、炉内へ送り込んだ。このとき露点が20℃となるように、ビーカー内の水温を調節した。またビーカーから炉内までの配管が結露することを防ぐために、この部分には、コードヒーターを巻き、露点以上の温度に加熱した。

試験の開始は昇温した炉内に試験片を挿入後、雰囲気温度が試験温度 $\pm 1\%$ の幅に再度昇温した時点とした。試験後はスケールがルツボの外に飛散しないように、試験片を取り出した後、直ちにアルミナ製ルツボで蓋をし、デシケーター内で自然冷却した。また、900℃の試験については、酸化量の経時変化を把握するために、上記の試験と同じ雰囲気内において熱天秤による測定も実施した。

2.2.2 繰返し酸化試験

本試験は、Fig. 2に示すような、雰囲気制御が

Fig. 2. The apparatus for cyclic oxidation test.

できる、試験片昇降装置のついた堅型カンタル炉を使用して行った。試験温度は、TA材では700℃および900℃の2水準で、その他の試料では、900℃の1水準で、それぞれ加熱保持時間30分、1サイクル60分の条件で実施した。加熱保持時間は、昇温時試験片の温度が試験温度の $\pm 1\%$ 以内に入った時点を開始時間とし、この時点から30分間保持した。繰返し数は、加熱時間の合計が連続酸化試験と同じ96時間となるように192サイクルとした。なお途中、12サイクル、24サイクル、48サイクルおよび96サイクルでも試験片を取り出し酸化増量の測定を行った。

雰囲気は、連続酸化試験と同じ方法により制御した、露点20℃、流速0.1cm/sec、純度99.9%の合成空気中とした。

2.3 表層スケールの観察

酸化状態ならびに酸化機構の検討のために、試験後、試験片表層横断面のミクロ観察と成分分析を実施し、さらに試験片表面のスケールと剝離スケールの同定を行った。

ミクロ観察は、走査型電子顕微鏡(SEM:日立製S800)を用い、加速電圧20kVで行った。成分分析はSEMに付属のエネルギー分散型分析装置(EDX)を用いて主に実施した。一部の試験片では、波長分散型のEPMAをあわせて用いた。

スケールのX線回折による同定は、リガク製回転陰極型X線回折装置(ロータ・フレックス)でCoK α 線を用いて、出力40kV $\times$ 80mAの条件で実施した。

3. 実験結果および考察

3.1 TA材の高温酸化特性

3.1.1 連続酸化特性

Photo. 2にTA材の700℃から1000℃における、96時間の連続酸化試験後の外観を示す。試験終了直後の高温状態における目視観察では、全温度ともスケールの剝離は認められなかった。しかし、試験後の冷却過程において、一部の試験片に表層スケールの剝離が生じた。写真は冷却後のスケールが剝離した状態を示したものである。

700℃では、スケールの発生はほとんど無く、全面が黒色を呈している。800℃以上では表面スケールの剝離が認められ、特に900℃では、濃黄色の表面スケールがほぼ全面にわたって剝離している。

Photo. 2. Test specimens of TA after isothermal oxidation for 96h.

Table 2. Chemical composition of Inconel 713C.
(wt%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
0.12	0.04	<0.02	0.005	0.002	Bal.	12.78
Mo	Al	Ti	Nb	B	Zr	Fe
4.00	6.18	0.81	2.17	0.010	0.08	0.58

800℃、850℃では表面の淡黄色から黄色のスケールが一部剥離しかかっている。1000℃では表面の褐色をしたスケールの内、コーナー部などの熱応力の高い部分で剥離が起こっており、その部分では薄茶から白色のスケールが観察される。

Fig. 3にこれらの酸化増量を示す。700℃の酸化増量は、実験誤差範囲内の $1\text{g}/\text{m}^2$ 以下であり極めて小さい。800℃以上の温度では、100℃につき10倍の割合で酸化量が増える。

Table 3にX線回折による表層および剥離スケール層の同定結果を示す。すべての試料で、 TiO_2 、 Al_2O_3 が認められ、スケールはこの2つの酸化物によって形成されていることがわかる。そして、温度が低いときには母材のTiAlの回折強度が強く、温度が高くなるに連れ、 TiO_2 、 Al_2O_3 の回折強度が強くなっている。剥離スケールは主として TiO_2 からできており、若干 Al_2O_3 が混じっている。また、800℃以上では酸化物以外に Ti_3Al 層も認められる。

975℃までのTiAlの酸化挙動は、放物線則によく従うといわれていることから¹¹⁾、今回のデータを基にTiAlの酸化の活性化エネルギーを求め

Fig. 3. Weight gain of TA in isothermal oxidation for 96h.

Table 3. Identified oxides by X-ray diffraction in isothermal oxidation.

(wt%)		
Temperature	Surface	Spallation scale
700℃	TiAl(S) TiO_2 Al_2O_3	
800℃	TiAl(S) $\text{Ti}_3\text{Al(W)}$ TiO_2 Al_2O_3	
850℃	TiAl $\text{Ti}_3\text{Al(W)}$ TiO_2 Al_2O_3	
900℃	TiAl(S) $\text{Ti}_3\text{Al(W)}$ TiO_2 Al_2O_3	$\text{TiO}_2(\text{S})$ Al_2O_3
1000℃	$\text{TiO}_2(\text{S})$ Al_2O_3	$\text{TiO}_2(\text{S})$ Al_2O_3

1) 700℃ : No spallation, 800℃, 850℃ : No analysis
2) (S) : Strong, (W) : Weak

た。Fig. 4は、酸化増量から求めた放物線速度定数の温度依存性をアレニウスプロットで表わしたものである。800℃から1000℃のデータの傾きから求めた活性化エネルギーは421kJ/molであり、N.

Fig. 4. Parabolic rate constants and activation energy of oxidation (Q) of TA.

S. Choudhury が求めた値 (423 kJ/mol)¹²⁾や G. Welsch らが求めた値 (419 kJ/mol) とほぼ等しい値を示している¹¹⁾。この値は、G. Welsch らによれば、純然たる Al_2O_3 中の酸素拡散の活性化エネルギーより小さく、ルチルやアルミナの粒界などの速い酸素拡散の活性化エネルギーとの中間の値になっていると説明している。本実験でも TiAl の酸化スケールは、 Al_2O_3 単相ではなく、 TiO_2 層を含んだものとなっており、得られた活性化エネルギーも、その影響を受けたものになっているのかもしれない。いずれにしても、いかに健全な Al_2O_3 層を形成することができるかが、TiAl の耐酸化性を改善する一つの大きな鍵となっているといえる。

3.1.2 繰返し酸化特性

Photo. 3 に TA 材の 700℃ と 900℃ における繰返し酸化試験後の外観を示す。700℃ では、連続酸化試験の時と同様、表面が黒色になっているだけであり、酸化の進行は認められない。900℃ では、試験中に多くのスケールが剥離し、試験ルツボ内に堆積した。試験後の試験片に残存したスケールは、厚い部分では濃黄色を呈しており、薄くなるに連れ黄色から白色へと変わっている。またコーナー部などの熱応力が高い部分は、黒色でスケールがもっとも薄くなっている。

繰返し酸化試験における酸化増量と、熱天秤による 900℃ の連続酸化試験の結果を Fig. 5 に示

Photo. 3. Test specimens of TA after cyclic oxidation for 96h.

Fig. 5. Weight gain of TA in cyclic oxidation.

す。700℃ の繰返し酸化による酸化増量は、連続酸化と同様、実験誤差範囲内である。900℃ の時は、連続酸化がほぼ放物線則に従うのに対し、繰返し酸化では直線則となっている。また 96 時間後の酸化増量も、連続酸化のときの約 7 倍であり、繰返しにより酸化が著しく加速されている。

Table 4 には、表層および剥離スケール層の X

Table 4. Identified oxides by X-ray diffraction in cyclic oxidation.

Temperature	Surface	Spallation scale
700℃	TiAl(S) TiO ₂ Al ₂ O ₃	
900℃	TiO ₂ Al ₂ O ₃	TiO ₂ Al ₂ O ₃

1) 700℃ : No spallation

線回折による同定結果を示す。生成した酸化物はTiO₂とAl₂O₃であり、連続酸化と同様、この2種の酸化物によりスケールが形成されていることがわかる。

3.1.3 表層観察

Photo. 4 と Photo. 5 に900℃における連続酸化および繰返し酸化試験後の断面SEM像および線分析結果を示す。連続酸化試験は、表面スケールが剥離せず残った部分、繰返し酸化試験は、表

Photo. 4. SEM image and line analysis in cross section of TA after isothermal oxidation at 900℃ for 96h.

Photo. 5. SEM image and line analysis in cross section of TA after cyclic oxidation at 900℃ for 96h.

面の黄色を呈したスケール層の部分である。

連続酸化試験におけるスケール構造は、今までに報告された^{6),7)}構造と同じであり、表面外側から順に、 TiO_2 層、 Al_2O_3 層と TiO_2 と Al_2O_3 の混在した多孔質層、および Ti_3Al となっている。連続酸化では、このようにはっきりとした4層からなるスケールが形成されている。なお写真では切断時に発生したと思われる隙間が、3層目と4層目の間に認められる。

一方繰返し酸化試験におけるスケール構造は、基本的には連続酸化と同じ4層から構成されているが、2層目の Al_2O_3 層に連続酸化との相違点がある。連続酸化では、 Al_2O_3 の層が連続的にフィルム状に存在しているのに対し、繰返し酸化では、 Al_2O_3 が面としてではなく、1層目の TiO_2 層と3層目の多孔質混在層との間に粒塊状に存在しており、2層目の他の部分は空孔になっている。これは1層目の TiO_2 層に続いて2層目の Al_2O_3 層が形成される際に、繰返しによる熱応力で1層目もしくは2層目から剝離することを示唆している。繰返し酸化の挙動が直線則に従ったのは、この表層部のスケール層の剝離が起こることによって、保護性のない3層目の多孔質混在層だけになったためであると考えられる。

3.2 合金元素添加材の繰返し酸化挙動

3.2.1 繰返し酸化特性

Ni, B, Si を単独／複合添加した4種および比較材の Inconel 713C の900℃の繰返し酸化における酸化増量を Fig. 6 に示す。

合金元素を添加した4種の TiAl は、ベース合金の TA 材と同様、直線則に従って酸化が進行している。酸化増量の値は、B 添加材がベースよりわずかに少なく、Ni はベースに比べ30%程度酸化量が多くなっている。TNB 材に Si を0.2wt% 添加した TNBS 材は、TA 材に比べ酸化量が1/4と、耐酸化性の改善が認められる。この値は、TA 材の900℃の連続酸化試験の酸化増量と比べても約2倍であり、Si 添加の効果が顕著であることがわかる。

一方、比較材の Inconel 713C は900℃の繰返し酸化でもほとんど酸化増量が認められない。

3.2.2 表層観察

Photo. 6 と Photo. 7 に TN 材 と TNBS 材 の繰返し酸化試験後の断面 SEM 像と線分析結果を

Fig. 6. Weight gains of TiAl compounds in cyclic oxidation at 900℃.

示す。

Ni を添加した TN 材のスケール構造は、ベースの TA 材と1層目の TiO_2 層、3層目の TiO_2 と Al_2O_3 の混在した多孔質層、および4層目の Ti_3Al 層の部分は同じである。しかし、2層目の Al_2O_3 層が明確ではなく、 TiO_2 層の中に粒塊状の Al_2O_3 が点在するという形態を示している。また1層目と2層目の界面付近には隙間が認められる。これは TA 材と同様、1層目が形成され、続いて2層目が形成される段階で、熱応力による割れが発生し、ここから剝離が進行している状態であると推察される。TA 材と異なり2層目に TiO_2 層が存在するのは、既に割れている1層目のスケールから酸素が侵入し、優先的に次の1層目となる TiO_2 の成長が始まったのか、Ni を添加したことによるものかは定かではない。

Si を添加した TNBS 材のスケール構造は、連続酸化の構造に似ている。すなわち、2層目の Al_2O_3 層が連続的に面として存在している。本研究の調査範囲ではスケール内での Si の存在が認められなかったため、詳細な原因は不明であるが、この連続的な Al_2O_3 層の存在は、1層目の TiO_2 層と2層目の Al_2O_3 の密着性が、Si の添加によって向上し、剝離を抑制したため、 Al_2O_3 層の成長が十分になされたと考えられる。これは、TA 材、TN 材では認められなかった、3層目の割れからも裏付

Photo.6. SEM image and line analysis in cross section of TN after cyclic oxidation at 900°C for 96h.

Photo.7. SEM image and line analysis in cross section of TNBS after cyclic oxidation at 900°C for 96h.

けられ、1層目、2層目の密着性の向上により、熱応力による割れが3層目においても発生したためであると考えられる。

4. 結 言

TiAlの実用化の基礎とするため、単純2元系とNi, B, Siの添加材の繰返しを含む高温酸化特性を調査し、以下の知見を得た。

(1) TiAlは700℃までの高温酸化特性は、繰返し環境下を含め極めて良好であり、実用的に使用できる。

(2) 800℃以上の連続酸化では、100℃につき10倍程度の割合で酸化量が増す。このときの形成されるスケールは、表面外側から順に、TiO₂層、Al₂O₃層、TiO₂とAl₂O₃の混在した多孔質層、およびTi₃Alの4層構造からなっている。

(3) 800℃から1000℃の連続酸化の結果から求めたTiAlの酸化の活性化エネルギーは、421kJ/molであり、純然たるAl₂O₃中の酸素拡散の活性化エネルギーより小さい。これは、TiAlの酸化スケール中のAl₂O₃層が健全ではないことを示唆している。

(4) 繰返し環境下では酸化は著しく加速され、その挙動は直線則に従う。これは繰返しによる熱応力で、スケール外側のTiO₂層、Al₂O₃層が剝離し、多孔質層だけになるためであると考えられる。

(5) Ni, B, Siを単独/複合添加したときの繰返し酸化挙動は、単純2元系と同様直線則に従う。酸化増量でみる限り、Bの添加は、耐酸化性の改善にほとんど効果がない。また、Niの添加は逆に耐酸化性を劣化させる。Siは、表層のTiO₂層、Al₂O₃層の密着性を増すことにより、耐酸化性を著し

く改善する。

(文 献)

- 1) 例えば、山口正治：金属，59 (1989)，49
- 2) 橋本健紀，土肥春夫，辻本得蔵：日本金属学会秋期大会シンポジウム講演予稿，S₆・18 (1986)，169
- 3) 磯部 晋，野田俊治：日本金属学会秋期大会一般講演概要，200 (1987)，312
- 4) Blackburn et al.：U.S. Patent 4294615, (1981)
- 5) 野田俊治，飯久保知人，磯部 晋：日本金属学会秋期大会一般講演概要，(1988)，498
- 6) 笠原和男，橋本健紀，土肥春夫，辻本得蔵：日本金属学会誌，53 (1989)，58
- 7) 鶴見浩一，日野春樹，藤岡順三，西山幸夫：耐熱金属材料第123委員会研究報告，29 (1988)，77
- 8) 笠原和男，橋本健紀，土肥春夫，辻本得蔵：日本金属学会誌，54 (1990)，948
- 9) 志田善明，穴田博之：日本金属学会秋期講演概要，(1990)，274
- 10) 池松陽一，花村年裕，森川博文，谷野 満，高村仁一：日本金属学会春期講演概要，(1991)，196
- 11) G. Welsch, A. I. Kahveci：Oxidation of High - Temperature Intermetallics, The Minerals, Metals & Materials Society, (1989)，207
- 12) N. S. Choudhury, H. C. Graham, J. W. Hinze：Proc. of Symp. on Properties of High Temperature Alloys, Electrochem. Soc. Pro., 77-1 (1976)，668